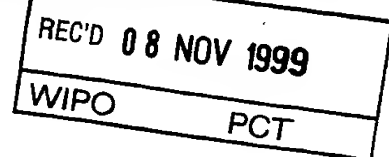




PCT/FR 99/02585

09/582714



FR 99/2585

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **24 SEP. 1999**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

03 NOV 1998

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 13807 -
03 NOV. 1998

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

L'OREAL
L. MISZPUTEN / D.P.I.
6, rue Bertrand Sincholle
92585 CLICHY Cedex

n° du pouvoir permanent références du correspondant téléphone
OA 98258 FB 01.47.56.88.03

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande
de brevet européen

☐ demande initiale

☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui ☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

DISPOSITIF FLACON POMPE CONTENANT UN POLYCONDENSAT COMPRENANT AU MOINS UN MOTIF
POLYURETHANNE ET/OU POLYUREE

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

L'OREAL

Forme juridique

S.A.

Nationalité (s) Française

Adresse (s) complète (s)

14, rue Royale
75008 PARIS

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui ☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

L. MISZPUTEN

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDEICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
3				13 janvier 1999	PM - 17 11.10.1999
34			X	8 mai 1999	PM - 17 11.10.1999

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

L'invention a pour objet des dispositifs flacons pompes comprenant un réservoir qui contient, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un polymère (A) multi-séquentiel comprenant au moins un motif polyuréthane et/ou polyuréa et un polymère filmogène (B), les polymères (A) et (B) et le dispositif étant choisis de sorte à obtenir, à la sortie du dispositif, des gouttelettes de composition de diamètre moyen inférieur à 80 μm . Elle vise également un procédé pour la mise en forme ou le maintien de la coiffure comprenant la mise en oeuvre de ces dispositifs ainsi que leur utilisation pour la fabrication d'un produit de coiffage.

10

La fixation de la coiffure est un élément important du coiffage qui consiste à maintenir la mise en forme déjà réalisée ou à mettre en forme les cheveux et à les fixer simultanément.

15

Les produits capillaires pour la mise en forme et/ou le maintien de la coiffure les plus répandus sur le marché de la cosmétique sont des compositions à pulvériser essentiellement constituées d'une solution le plus souvent alcoolique et/ou aqueuse et d'un ou plusieurs matériaux, généralement des résines polymères, dont la fonction est de former des soudures entre les cheveux, appelés encore matériaux fixants, en mélange avec divers adjuvants cosmétiques. Cette solution peut être conditionnée par exemple dans un flacon pompe.

20

Pour satisfaire aux obligations liées à l'environnement, les compositions pour la fixation de la coiffure doivent dégager de moins en moins de composés organiques volatiles (VOC). A cet effet, la quantité de solvants organiques volatiles dans la composition est diminuée et ces solvants sont remplacés par de l'eau. Toutefois, cette modification de la formulation des compositions capillaires a pour effet néfaste d'augmenter fortement leur viscosité.

25

Le conditionnement sous forme flacon pompe est spécialement pratique pour l'utilisateur qui peut facilement doser la quantité de produit qu'il souhaite appliquer. Toutefois, ce type de conditionnement rend parfois difficile l'application du produit de façon homogène sur les cheveux, car les gouttelettes de produit

30

sortant du flacon pompe sont souvent trop grosses. Cet inconvénient est particulièrement marqué pour les compositions visqueuses pour lesquelles des gouttelettes fines sont difficilement obtenues.

5 La qualité de la pulvérisation obtenue au moyen d'un dispositif flacon pompe, c'est-à-dire essentiellement la distribution des gouttelettes dans l'espace à la sortie de la buse, dépend fortement de la constitution chimique de la composition mise en œuvre. On porte donc un intérêt tout particulier à la réalisation de dispositifs flacons pompes qui donnent lieu à de fines gouttelettes, en dépit d'une
10 viscosité élevée des compositions.

Il est connu par le brevet DE 195 41 326 de préparer des compositions de coiffage comprenant un polymère à motif polyuréthane en tant que polymère fixant. Les dispositifs peuvent toutefois être améliorés en ce qui concerne notamment les propriétés cosmétiques qu'ils confèrent aux cheveux tout en offrant une
15 meilleure qualité de pulvérisation.

De manière surprenante et inattendue, la Demanderesse a découvert, contre toute attente, qu'il était possible de réaliser des dispositifs flacons pompes qui
20 satisfont aux exigences exprimées ci-dessus, en opérant une sélection d'une part, sur la composition cosmétique et d'autre part, sur les moyens de distribution de cette composition.

L'invention a pour objet un dispositif flacon pompe comprenant un réservoir
25 contenant une composition capillaire ainsi que des moyens de distribution de la composition, caractérisé par le fait que:

- (1) la composition comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polycondensat (A) comprenant au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée et au moins un polymère filmogène (B) différent de (A);
30 (2) les polymères (A) et (B) et le dispositif étant choisis de sorte à obtenir, à la sortie du dispositif, des gouttelettes de composition de diamètre moyen inférieur ou égal à 80 μm .

Un autre objet de l'invention concerne un procédé pour la mise en forme ou le maintien de la coiffure comprenant la mise en oeuvre de ce dispositif flacon pompe.

- 5 Encore un autre objet de l'invention concerne l'utilisation de ce dispositif pour la fabrication d'un produit de coiffage.

Les polycondensats comprenant au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée particulièrement visés par la présente invention sont ceux décrits
10 dans les brevets EP 0 751 162, EP 0 637 600, FR 2 743 297 et EP 0 648 485 dont la Demanderesse est Titulaire, ainsi que le brevets EP 0 656 021 ou WO 94/03510 de la Société BASF et EP 0 619 111 de la Société National Starch.

Les polycondensats utilisés conformément à l'invention peuvent être solu-
15 bles dans le milieu cosmétiquement acceptable, notamment après neutralisation par une base organique ou minérale, ou encore former une dispersion dans ce milieu. La dispersion peut comprendre alors au moins 0,05 % de tensioactif permettant la mise en dispersion et le maintien en dispersion du polycondensat.

20 Selon l'invention, on peut utiliser tout type de tensioactif dans ladite dispersion, mais de préférence un tensioactif non ionique. La taille moyenne des particules du polycondensat dans la dispersion est de préférence comprise entre 0,1 et 1 micron.

25 A titre d'exemple, le polycondensat peut être formé par un arrangement de blocs, cet arrangement étant obtenu notamment à partir de:

- (1) au moins un composé qui contient deux ou plus de deux atomes d'hydrogène actifs par molécule;
- (2) au moins un diol ou un mélange de diols contenant des radicaux acides
30 ou leurs sels;
- (3) au moins un di- ou polyisocyanate.

Avantageusement, les composés (1) sont choisis dans le groupe comprenant les diols, les diamines, les polyesterols, les polyétherols ou leur mélange.

5 Les composés (1) qui sont préférés sont les polyéthylène et les polypropylène glycols linéaires, en particulier ceux qui sont obtenus par réaction de l'oxyde d'éthylène ou de propylène avec l'eau ou du diéthylène ou du dipropylène glycol en présence d'hydroxyde de sodium en tant que catalyseur. Ces polyglycols ont généralement un poids moléculaire compris entre environ 600 et 20000.

10 D'autres composés organiques préférés sont ceux qui ont des groupes mercapto, amino, carboxyle ou hydroxyle. Parmi ceux-ci, on cite plus particulièrement les composés polyhydroxy tels que les polyéther diols, les polyester diols, les polyacétal diols, les polyamide diols, les polyester polyamide diols, les poly(alkylène éther) diols, les polythioéther diols et les polycarbonate diols.

15 Les polyéther diols préférés sont, par exemple, les produits de condensation d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène ou de tétrahydrofurane, leurs produits de copolymérisation ou de condensation, greffés ou blocs, tels que les mélanges de condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène, et les produits de polymérisation d'oléfines, sous haute pression, avec les condensats d'oxyde d'alkylène. Des
20 polyéthers appropriés sont par exemple préparés par condensation d'oxydes d'alkylène et d'alcools polyhydriques, tels que l'éthylène glycol, le 1,2-propylène glycol et le 1,4-butanediol.

25 Les polyester diols, polyester amides, polyamides diols sont de préférence saturés et sont obtenus, par exemple, à partir de la réaction d'acides polycarboxyliques saturés ou insaturés avec des alcools polyhydriques, des diamines ou des polyamines. Pour préparer ces composés, on peut utiliser, par exemple, l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide phtalique, l'acide téréphtalique et
30 l'acide maléique. Des alcools polyhydriques appropriés pour préparer les polyesters incluent par exemple l'éthylène glycol, le 1,2-propylène glycol, le 1,4-butanediol, le néopentyl glycol et l'hexane diol. On peut aussi utiliser des ami-

noalcools, par exemple l'éthanolamine. Des diamines appropriés pour préparer les amides polyesters sont l'éthylène diamine et l'hexaméthylène diamine.

Des polyacétals appropriés peuvent être préparés, par exemple, à partir de
5 1,4-butanediol ou d'hexanediol et de formaldéhyde. Des polythioéthers appropriés peuvent être préparés par exemple par réaction de condensation entre des thio- glycol soit seuls ou en combinaison avec d'autres glycols tels que l'éthylène gly- col, le 1,2-propylène glycol ou avec d'autres composés polyhydroxylés. Les com-
10 posés polyhydroxylés contenant déjà des groupements urée ou uréthane, des polyols naturels, qui peuvent être davantage modifiés, par exemple, l'huile de castor et les carbohydrates peuvent également être utilisés.

Plus préférentiellement, le composé du groupe (1) est un polyestérol, no-
tamment un polyester diol formé par la réaction d'au moins un (di)-polyol (1_a) et
15 d'au moins un acide (1_b). Le (di)- polyol (1_a) est en particulier choisi dans le groupe comprenant le néopentylglycol, le butanediol-1,4, l'hexanediol, l'éthylène- glycol, le diéthylène glycol, le propylèneglycol, le butylèneglycol, le néopentylgly- col et (di)-polyéthylèneglycol. L'acide (1_b) est en particulier choisi dans le groupe
20 comprenant l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide adipique et l'acide (poly)-lactique.

En tant que composé (2), on peut notamment utiliser un acide hydroxycar-
boxylique tel que l'acide diméthylol propanoïque (DMPA) ou un acide carboxyli-
que 2,2-hydroxyméthyl. En général, le composé (2) est utile en tant que bloc de
25 couplage. En tant que composés (2), on préfère ceux comprenant au moins un poly (acide-(alpha-hydroxycarboxyliquediol)).

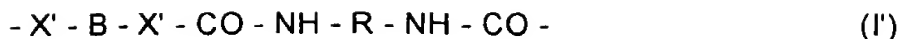
Les composés (2) particulièrement préférés conformément à l'invention sont
ceux choisis dans le groupe comprenant le 2,2-di-(hydroxyméthyl) acide acétique,
30 le 2,2-dihydroxyméthyl acide propionique, le 2,2-dihydroxyméthyl acide butyrique,
l'acide 2,2-dihydroxyméthyl acide pentanoïque.

Le di- ou polyisocyanate (3) peut être choisi en particulier dans le groupe comprenant l'hexaméthylène diisocyanate, l'isophorondiisocyanate (IDPI), le toluylendiisocyanate, le diphénylméthane 4,4'-diisocyanate (DPMD) et le dicyclohexylméthane 4,4'-diisocyanate (DCMD), le méthylène-di-p-phényl diisocyanate, le méthylène-bis(4-cyclohexylisocyanate), l'isophorone diisocyanate, le toluène diisocyanate, le 1,5-naphtalène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 2,2'-diméthyl-4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 1,3-phénylène diisocyanate, le 1,4-phénylène diisocyanate, des mélanges de 2,4- et de 2,6- toluène diisocyanate, le 2,2'-dichloro-4,4'-diisocyanato diphénylméthane, le 2,4-dibromo-1,5-diisocyanato naphtalène, le 1,4-diisocyanate butane, l'hexane-1,6-diisocyanate, le cyclohexane-1,4-diisocyanate.

Le polycondensat peut être formé à l'aide d'un composé supplémentaire (4) servant en général à allonger la chaîne du polycondensat. Ces composés (4) peuvent être choisis dans la groupe comprenant notamment les glycols saturés ou insaturés tel que l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le néopentylglycol, le triéthylène glycol, les aminoalcools tels que l'éthanolamine, la propanolamine, la butanolamine, les amines primaires hétérocyclique, aromatique, cycloaliphatique, et aliphatique, les diamines, les acides carboxylique tels que les acides carboxyliques aliphatique, aromatique, hétérocyclique comme l'acide oxalique, succinique, glutarique, adipique, sébacique, téréphtalique, les acides aminocarboxyliques. Les composés (4) préférés sont les diols aliphatiques.

Les polycondensats conformes à l'invention peuvent également être formés à partir de composés supplémentaires (5) ayant un squelette siliconé tels que les polysiloxanes, les polyalkylsiloxanes ou les polyarylsiloxanes notamment les polyéthylsiloxanes, les polyméthylsiloxanes et les polyphénylsiloxanes, comportant éventuellement des chaînes hydrocarbonées greffées sur les atomes de silicium.

Les séquences de polyuréthane et/ou polyurée du polymère utilisées avantageusement présentent un motif répétitif de base répondant à la formule générale ci-après:



dans laquelle :

5

- X' représente O et/ou NH,
- B est un radical hydrocarboné bivalent, ce radical étant substitué ou non, et
- R est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylène de type aromatique, aliphatique en C₁ à C₂₀, cycloaliphatique en C₁ à C₂₀, ces radicaux étant substitués ou non.

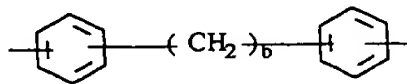
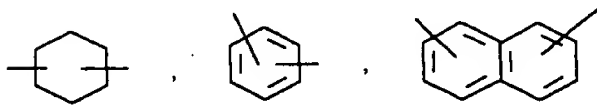
10

De préférence, le radical B est un radical en C₁ à C₃₀ et est porteur d'un groupement présentant une ou des fonction(s) carboxylique(s) et/ou une ou des fonctions sulfoniques, lesdites fonctions carboxyliques et/ou sulfoniques étant

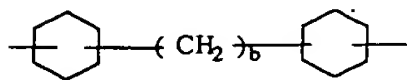
15 sous forme libre ou bien neutralisées partiellement ou totalement par une base minérale ou organique.

Le radical R est avantageusement choisi parmi les radicaux répondant aux

20 formules suivantes:



25



dans lesquelles b est un nombre entier compris entre 0 et 3, et c un nombre entier compris entre 1 et 20, de préférence compris entre 2 et 12.

- 5 En particulier, le radical R est choisi parmi les radicaux hexaméthylène, 4,4'-biphénylèneméthane, 2,4- et/ou 2,6-tolylène, 1,5-naphtylène, p-phénylène, méthylène- 4,4bis - cyclohexyle et le radical divalent dérivé de l'isophorone.

10 Le polycondensat mis en œuvre conformément à l'invention comprenant au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée peut avantageusement comprendre en outre au moins une séquence polysiloxane dont le motif répétitif de base répond par exemple à la formule générale (II') ci-après:

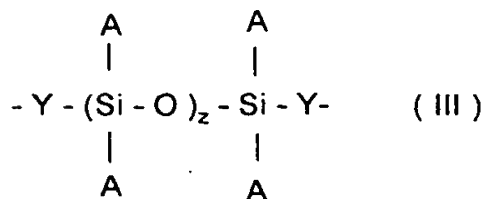


15

dans laquelle :

- P est un segment polysiloxanique,
- X' représente O et/ou NH, et
- 20 - R est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes de type aromatique, aliphatique en C₁ à C₂₀, cycloaliphatique en C₁ à C₂₀, ces radicaux étant substitués ou non.

25 Avantageusement, le segment polysiloxanique P répond à la formule générale ci-après:



dans laquelle:

- les radicaux A, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi d'une part les radicaux hydrocarbonés monovalents en C₁ à C₂₀ exempts ou substantiellement exempts d'insaturation éthylénique et, d'autre part, les radicaux aromatiques,
- Y représente un radical hydrocarboné bivalent, et
- z représente un nombre entier, choisi de telle sorte que le poids moléculaire moyen du segment polysiloxane soit compris entre 300 et 10 000.

- 10 En général, le radical bivalent Y est choisi parmi les radicaux alkylène de formule $-(CH_2)_a-$, dans laquelle a représente un nombre entier pouvant être compris entre 1 et 10.

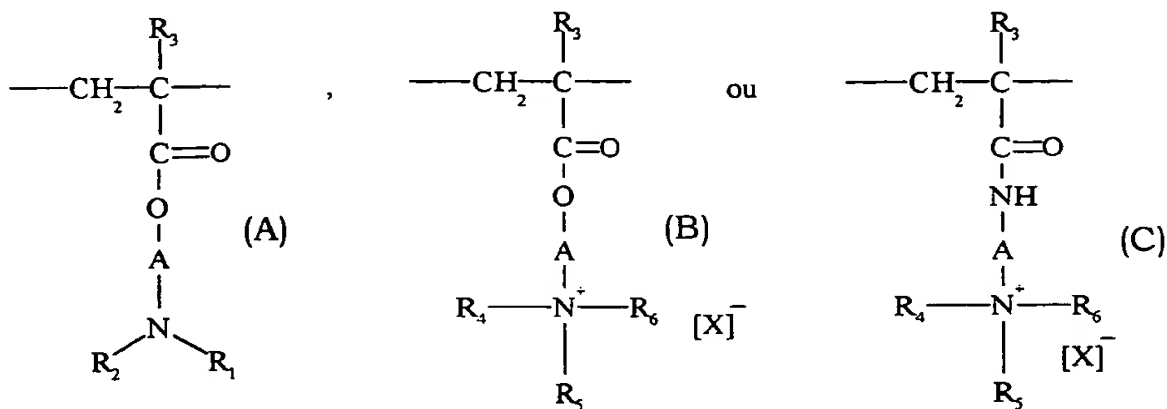
- 15 Les radicaux A peuvent être choisis parmi les radicaux alkyles, en particulier les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle et octadécyle, les radicaux cycloalkyle, en particulier le radical cyclohexyle, les radicaux aryle, notamment phényle et naphthyle, les radicaux aryalkyle, notamment benzyle et phényléthyle, ainsi que les radicaux tolyle et xyle.

- 20 Les polymères filmogènes (B) cationiques, anioniques, amphotères et non ioniques utilisables conformément à l'invention sont décrits ci-après.

- 25 Les polymères filmogènes cationiques utilisables selon la présente invention sont de préférence choisis parmi les polymères comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire faisant partie de la chaîne polymère ou directement reliés à celle-ci, et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et environ 5.000.000 et de préférence entre 1000 et 3.000.000.

- 30 Parmi ces polymères, on peut citer plus particulièrement les polymères cationiques suivants:

(1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules suivantes:



5 dans lesquelles:

R₃ désigne un atome d'hydrogène ou un radical CH₃;

A est un groupe alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

10 R₄, R₅, R₆, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle;

R₁ et R₂ représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

X désigne un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

15 Les copolymères de la famille (1) contiennent en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs, des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinyllactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylc

20 prolactame, des esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces copolymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle tels que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,
- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrit par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,
- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,
- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,
- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,
- et le copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisé tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP.

(2) les polysaccharides quaternisés décrits plus particulièrement dans les brevets américains 3.589.578 et 4.031.307 tel que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium.

- De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 par la société MEYHALL.

- (3) les copolymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que les produits commercialisés par BASF sous l'appellation Luviquat TFC;

(4) les chitosanes ou leurs sels;

les sels utilisables sont en particulier les acétate, lactate, glutamate, gluconate ou le pyrrolidone carboxylate de chitosane .

- Parmi ces composés, on peut citer le chitosane ayant un taux de désacétylation de 90,5% en poids vendu sous la dénomination KYTAN BRUT STANDARD par la
- 5 société ABER TECHNOLOGIES, le pyrrolidone carboxylate de chitosane vendu sous la dénomination KYTAMER PC par la société AMERCHOL .

- (5) les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou de dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble comportant un ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium, de méthacrylamidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.
- 10

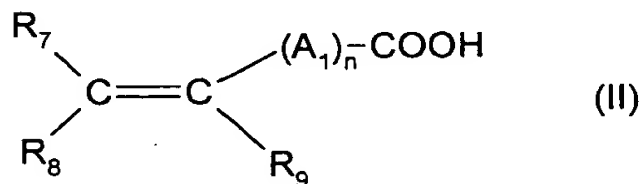
15

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "CELQUAT L 200" et "CELQUAT H 100" par la Société National Starch.

- 20 Les polymères filmogènes anioniques généralement utilisés sont des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ont un poids moléculaire compris entre environ 500 et 5.000.000.

1) Les groupements carboxyliques sont apportés par des monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule :

25



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A₁ désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au

groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R₇ désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R₈ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R₉ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH₂-COOH, phényle ou benzyle ;
5 Dans la formule précitée un radical alkyle inférieur désigne de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et en particulier, méthyle et éthyle.

10 Les polymères filmogènes anioniques à groupements carboxyliques préférés selon l'invention sont :

A) Les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL E ou K par la société ALLIED COLLOID et ULTRAHOLD par la société BASF. Les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium
15 sous les dénominations RETEN 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES, les sels de sodium des acides polyhydroxycarboxyliques.

B) Les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français 1.222.944 et la demande allemande 2.330.956, les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois 75370 et 75371 ou proposés sous la dénomination QUADRAMER par la Société AMERICAN
25 CYANAMID. On peut également citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C₁-C₄ et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C₁-C₂₀ par exemple de lauryle tel que celui vendu par la société ISP sous la dénomination ACRYLIDONE LM et les terpolymères acide méthacrylique/ acrylate d'éthyle/ acrylate de tertiobutyle tel que
30 le produit vendu sous la dénomination LUVIMER 100 P par la société BASF.

C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés ou encore un ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique α - ou β -cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français 1.222.944, 1.580.545, 2.265.782, 2.265.781, 1.564.110 et 2.439.798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28-29-30, 26-13-14 et 28-13-10 vendues par la société NATIONAL STARCH.

D) les copolymères dérivés d'acides ou d'anhydrides carboxyliques monoinsaturés en C_4 - C_8 choisis parmi :

- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs acides ou anhydrides maléique, fumarique, itaconique et (ii) au moins un monomère choisis parmi les esters vinyliques, les éthers vinyliques, les halogénures vinyliques, les dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters, les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées. ; De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets US 2.047.398, 2.723.248, 2.102.113, le brevet GB 839.805 et notamment ceux vendus sous les dénominations GANTREZ AN ou ES par la société ISP.

- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs anhydrides maléique, citraconique, itaconique et (ii) un ou plusieurs monomères choisis parmi les esters allyliques ou méthallyliques comportant éventuellement un ou plusieurs groupements acrylamide, méthacrylamide, α -oléfine, esters acryliques ou méthacryliques, acides acrylique ou méthacrylique ou vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées.

Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets français 2.350.384 et 2.357.241 de la demanderesse.

E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

Les polymères comprenant les groupements sulfoniques sont des polymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène sulfonique, naphthalène sulfonique
5 ou acrylamido alkylsulfonique.

Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :

- les sels de l'acide polyvinylsulfonique ayant un poids moléculaire compris entre
10 environ 1.000 et 100.000 ainsi que les copolymères avec un comonomère insaturé tel que les acides acrylique ou méthacrylique et leurs esters ainsi que l'acrylamide ou ses dérivés, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone.

- les sels de l'acide polystyrène sulfonique les sels de sodium ayant un poids
15 moléculaire d'environ 500.000 et d'environ 100.000 vendus respectivement sous les dénominations Flexan 500 et Flexan 130 par National Starch. Ces composés sont décrits dans le brevet FR 2.198.719.

- les sels d'acides polyacrylamide sulfoniques ceux mentionnés dans le brevet
20 US 4.128.631 et plus particulièrement l'acide polyacrylamidoéthylpropane sulfonique vendu sous la dénomination COSMEDIA POLYMER HSP 1180 par Henkel.

Selon l'invention, les polymères filmogènes anioniques sont de préférence choisis parmi les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique /
25 acrylate d'éthyle / N-tertiobutylacrylamide vendu sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF, les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique / acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle vendus sous la dénomination Résine 28-29-30
30 par la société NATIONAL STARCH, les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique

et ses esters tels que le copolymère méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié vendu sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER MAEX ou MAE par la société BASF, le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique vendu sous la dénomination LUVISET CA 66 par la société BASF et le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique greffé par du polyéthylèneglycol sous la dénomination ARISTOFLEX A par la société BASF.

10

Les polymères filmogènes anioniques les plus particulièrement préférés sont choisis parmi le copolymère méthylvinyléther / anhydride maléique mono estérifié vendu sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, le terpolymère acide acrylique / acrylate d'éthyle / N-tertiobutylacrylamide vendu sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique / acétate de vinyle / néododécanoate de vinyle vendus sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER MAEX OU MAE par la société BASF, le terpolymère de vinylpyrrolidone / acide acrylique/méthacrylate de lauryle vendu sous la dénomination ACRYLIDONE LM par la société ISP.

25

Les polymères filmogènes amphotères utilisables conformément à l'invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs B et C répartis statistiquement dans la chaîne polymère où B désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et C désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ou bien B et C peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;

30

B et C peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ou bien B et C font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α,β -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères filmogènes amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

10 1) les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléïque, l'acide α -chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537.

(2) les polymères comportant des motifs dérivant :

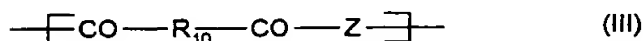
a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,
 20 b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et
 c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylamino-éthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.
 25

Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertobutyl acrylamide, le N-tertioctyl acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.
 30

Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléïque, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléïque ou fumarique.

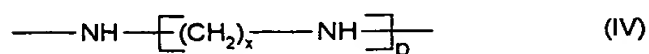
- 5 Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle. On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL
10 47 par la société NATIONAL STARCH.

(3) les polyamino amides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



- dans laquelle R_{10} représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcanol inférieur ayant 1 à 6 atome de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

- 20 a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



où $x=2$ et $p=2$ ou 3, ou bien $x=3$ et $p=2$

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine;

- 25 b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (IV) ci-dessus, dans lequel $x=2$ et $p=1$ et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :

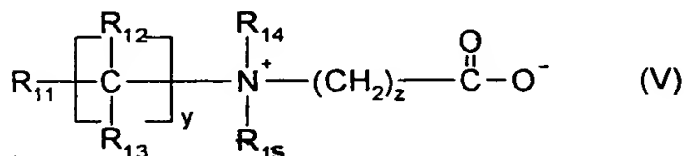


c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical $\text{-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-}$ dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :

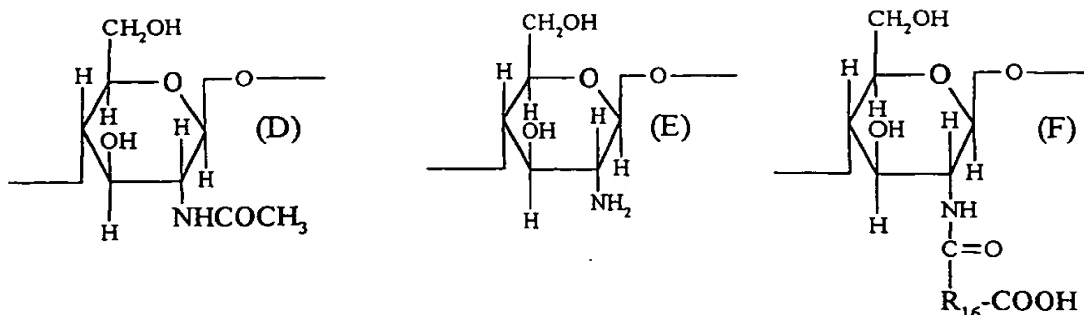


dans laquelle R_{11} désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représente un nombre entier de 1 à 3, R_{12} et R_{13} représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle, R_{14} et R_{15} représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R_{14} et R_{15} ne dépasse pas 10.

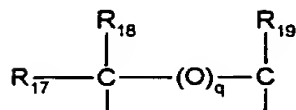
Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de méthyle / diméthyl carboxyméthylammonio éthylméthacrylate de méthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

(5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules suivantes :



le motif D étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif E dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif F dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif F, R_{16} représente un radical de formule :

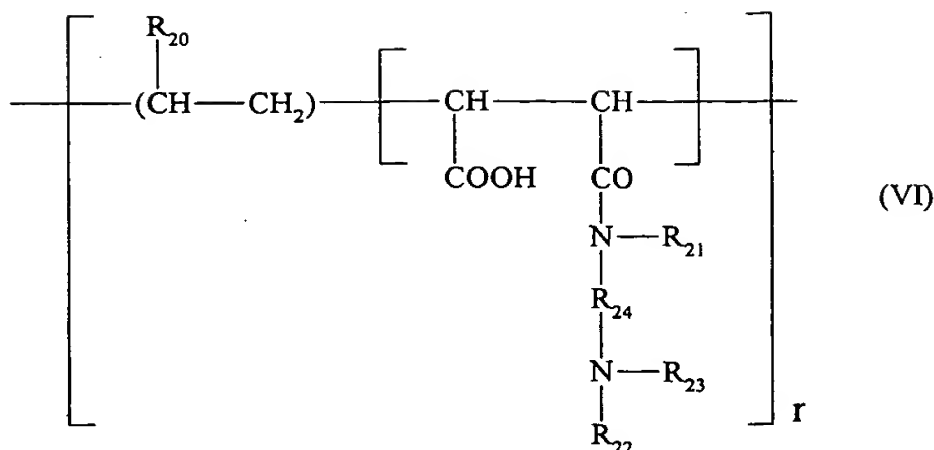


dans laquelle si $q=0$, R_{17} , R_{18} et R_{19} , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R_{17} , R_{18} et R_{19} étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

ou si $q=1$, R_{17} , R_{18} et R_{19} représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN" par la société JAN DEKKER.

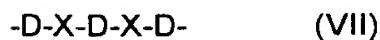
(7) Les polymères répondant à la formule générale (VI) par exemple décrits dans le brevet français 1 400 366 :



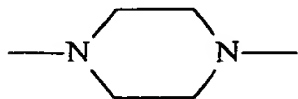
dans laquelle R_{20} représente un atome d'hydrogène, un radical CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, phényle, R_{21} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{22} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{23} désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule : $-\text{R}_{24}\text{-N}(\text{R}_{22})_2$, R_{24} représentant un groupement $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)-$, R_{22} ayant les significations mentionnées ci-dessus, ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone.

(8) Des polymères amphotères du type $-\text{D-X-D-X-}$ choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :



où D désigne un radical



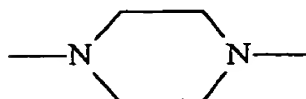
et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les

atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane.

5 b) Les polymères de formule :



où D désigne un radical



et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

(9) les copolymères alkyl(C1-C5)vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Les polymères filmogènes amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (3) tels que les copolymères dont la dénomination CTFA est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous les dénominations AMPHOMER, AMHOMER LV 71 ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH et ceux de la famille (4) tels que les copolymère de méthacrylate de méthyle / diméthyl carboxyméthyl-

ammonio éthylméthacrylate de méthyle par exemple vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

Les polymères filmogènes non ioniques utilisables selon la présente invention sont choisis par exemple parmi :

- les homopolymères de vinylpyrrolidone ;
- les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ;
- les polyalkyloxazolines telles que les polyéthylloxazolines proposées par la société DOW CHEMICAL sous les dénominations PEOX 50 000, PEOX 200 000 et PEOX 500 000 ;
- les homopolymères d'acétate de vinyle tels que le produit proposé sous le nom de APPRETAN EM par la société HOECHST ou le produit proposé sous le nom de RHODOPAS A 012 par la société RHONE POULENC ;
- les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique tels que le produit proposé sous le nom de RHODOPAS AD 310 de RHONE POULENC ;
- les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène tels que le produit proposé sous le nom de APPRETAN TV par la société HOECHST ;
- les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléïque par exemple de maléate de dibutyle tels que le produit proposé sous le nom de APPRETAN MB EXTRA par la société HOECHST ;
- les copolymères de polyéthylène et d'anhydride maléïque ;
- les homopolymères d'acrylates d'alkyle et les homopolymères de méthacrylates d'alkyle tels que le produit proposé sous la dénomination MICROPEARL RQ 750 par la société MATSUMOTO ou le produit proposé sous la dénomination LUHYDRAN A 848 S par la société BASF ;
- les copolymères d'esters acryliques tels que par exemple les copolymères d'acrylates d'alkyle et de méthacrylates d'alkyles tels que les produits proposés par la société ROHM&HAAS sous les dénominations PRIMAL AC-261 K et EUDRAGIT NE 30 D, par la société BASF sous les dénominations ACRONAL 601, LUHYDRAN LR 8833 ou 8845, par la société HOECHST sous les dénominations APPRETAN N 9213 ou N9212;

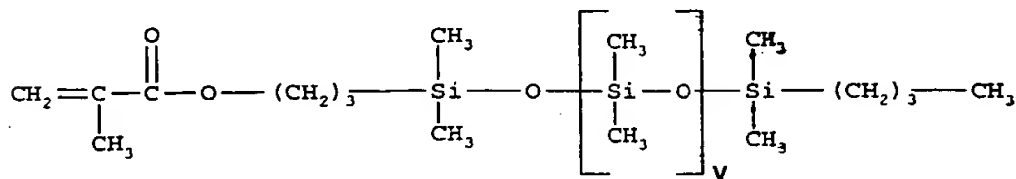
- les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique choisi par exemple parmi le butadiène et les (méth)acrylates d'alkyle ; on peut citer les produits proposés sous les dénominations NIPOL LX 531 B par la société NIPPON ZEON ou ceux proposés sous la dénomination CJ 0601 B par la société ROHM & HAAS ;
 - 5 - les polyuréthannes tels que les produits proposés sous les dénominations ACRY SOL RM 1020 ou ACRY SOL RM 2020 par la société ROHM & HAAS, les produits URAFLEX XP 401 UZ, URAFLEX XP 402 UZ par la société DSM RESINS ;
 - les copolymères d'acrylate d'alkyle et d'uréthane tels que le produit 8538-33
 - 10 par la société NATIONAL STARCH ;
 - les polyamides tels que le produit ESTAPOR LO 11 proposé par la société RHONE POULENC.
 - les gommes de guar non ioniques chimiquement modifiées ou non modifiées.
 - Les gommes de guar non ioniques non modifiées sont par exemple les produits
 - 15 vendus sous la dénomination VIDO GUM GH 175 par la société UNIPECTINE et sous la dénomination JAGUAR C par la société MEYHALL.
 - Les gommes de guar non-ioniques modifiées utilisables selon l'invention sont de préférence modifiées par des groupements hydroxyalkyle en C₁-C₆. On peut mentionner à titre d'exemple, les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxy-
 - 20 propyle et hydroxybutyle.
- Ces gommes de guar sont bien connues de l'état de la technique et peuvent par exemple être préparées en faisant réagir des oxydes d'alcènes correspondants, tels que par exemple des oxydes de propylène, avec la gomme de guar de façon à
- 25 obtenir une gomme de guar modifiée par des groupements hydroxypropyle.
- De telles gommes de guar non-ioniques éventuellement modifiées par des groupements hydroxyalkyle sont par exemple vendues sous les dénominations commerciales JAGUAR HP8, JAGUAR HP60 et JAGUAR HP120, JAGUAR DC 293 et
- 30 JAGUAR HP 105 par la société MEYHALL, ou sous la dénomination GALACTASOL 4H4FD2 par la société AQUALON.

Les radicaux alkyle des polymères non ioniques ont de 1 à 6 atomes de carbone sauf mention contraire.

Selon l'invention, on peut également utiliser les polymères filmogènes de type siliconés greffés comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale. Ces polymères sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578, EP-A-0582 152 et WO 93/23009 et les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037. Ces polymères sont de préférence anioniques ou non ioniques.

De tels polymères sont par exemple les copolymères susceptibles d'être obtenus par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

- a) 50 à 90% en poids d'acrylate de tertibutyle ;
- b) 0 à 40% en poids d'acide acrylique ;
- c) 5 à 40% en poids de macromère siliconé de formule :



avec v étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

20

D'autres exemples de polymères siliconés greffés sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle et des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

On peut aussi utiliser, comme polymères filmogènes (B), des polyuréthannes fonctionnalisés ou non, siliconés ou non, différents des polycondensats (A).

30

Le moyen de distribution, qui forme une partie du dispositif flacon pompe, est généralement constitué par au moins une pompe fonctionnant pour l'aspiration et/ou le refoulement du liquide et de l'air. Cette pompe est commandée par une tête de distribution, elle même comprenant une buse par laquelle la composition est vaporisée.

Selon l'invention, on utilise avantageusement un dispositif flacon pompe qui délivre une quantité de composition comprise entre 120 et 170 μ l lorsque l'utilisateur applique 1 pression sur le bouton poussoir, et de préférence une quantité de composition comprise entre 140 et 160 μ l.

Conformément à l'invention, le diamètre des gouttelettes est mesuré pour une température de la composition voisine de 20°C à l'intérieur du dispositif flacon pompe. En pratique, on place le dispositif flacon pompe à la température ambiante et on mesure le diamètre des gouttelettes à 20 cm de la buse.

Les polycondensats utilisés conformément à l'invention peuvent être solubles dans le milieu cosmétiquement acceptable ou encore former une dispersion dans ce milieu. La dispersion peut comprendre alors au moins 0,05 % de tensioactif permettant la mise en dispersion et le maintien en dispersion du polycondensat.

Selon l'invention, on peut utiliser tout type de tensioactif dans ladite dispersion, mais de préférence un tensioactif non ionique. La taille moyenne des particules du polycondensat dans la dispersion est de préférence comprise entre 0,1 et 1 micron.

La composition conforme à l'invention comprend avantageusement, en proportion relative en poids par rapport au poids total de la composition, entre 0,1 et 30 % du polycondensat (A) comprenant au moins une séquence polyuréthane

et/ou polyurée, plus avantageusement entre 0,5 et 20 %, et encore plus avantageusement entre 1 et 10 % de ce polycondensat.

5 La composition conforme à l'invention comprend avantageusement, en proportion relative en poids par rapport au poids total de la composition, entre 0,1 et 30 % du polymère filmogène (B), plus avantageusement entre 0,5 et 20 %, et encore plus avantageusement entre 1 et 10 % de polymère filmogène (B).

10 Elle peut comprendre un solvant organique additionnel, dans une proportion variant entre 0,5 et 80 %.

Conformément à l'invention, le solvant organique est notamment choisi dans le groupe comprenant les alcools en C₁ à C₄ tels que l'éthanol ou l'isopropanol, l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétate de méthyle, l'acétate de butyle, l'acétate
15 d'éthyle, le diméthoxyéthane, le diéthoxyéthane et leurs mélanges. De manière préférentielle, on utilise l'éthanol.

Les compositions conformes à l'invention peuvent par ailleurs contenir des additifs cosmétiques conventionnels choisis notamment parmi les corps gras, les
20 agents épaississants, les adoucissants, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les agents antiperspirants, les agents alcalinisants, les colorants, les pigments, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les polymères autres que ceux de l'invention, les silicones volatiles ou non, notamment les silicones anioniques, les polyols, les protéines et les vitamines.

25

L'invention pourra être mieux comprise à l'aide de l'exemple non limitatif ci-après.

Exemple:

30

On compare la qualité de la pulvérisation obtenue au moyen de flacons pompes conformes à l'invention et celle obtenue avec des flacons pompes de l'art antérieur.

- 5 Les trois flacons pompes conformes à l'invention contiennent tous la même composition I comprenant un polyuréthane et diffèrent entre eux par les moyens de distribution.

Composition I:

10

- Polycondensat polyester acide lactique / éthylène glycol P (MIS - EG) - acide diméthylol propanoïque (DMPA) - isophoronediiisocyanate..... 6,6 %
- Polydiméthyl / méthylsiloxane à groupements propylthio-3-méthylacrylate / méthylacrylate / acide méthacrylique vendu par 3M sous la dénomination
- 15 VS80.....0,1g m.a
- Aminométhyl propanol..... qs neutralisation
- Ethanol..... 40 %
- Eau déminéralisée.....qsp.....100 %

20 m.a. signifie matière active

Les flacons pompes conformes à l'art antérieur contiennent des compositions fixantes sans polyuréthane, à savoir Mighty Mist ® commercialisé par l'Oréal et Pantène ® commercialisé par Procter & Gamble.

25

Pour le conditionnement des compositions, on utilise les dispositifs:

- Euromist 140 commercialisé par Seaquist et qui délivre 140 µl de composition pour 1 pression exercée par l'utilisateur
- 30 - Euromist 160 commercialisé par Seaquist et qui délivre 160 µl de composition pour 1 pression exercée par l'utilisateur,

- Perfect PZ11/140 commercialisé par Valois qui délivre 140 µl de composition pour 1 pression exercée par l'utilisateur.

On évalue le diamètre moyen des gouttelettes sortant des flacons pompes ainsi que les diamètres minimal et maximal. Les résultats sont résumés dans le tableau 1 ci-après.

Tableau 1

	diamètre moyen (µm)	diamètre minimal (µm)	diamètre maximal (µm)
Composition I+ Euromist 140	72	67	74
Composition I+ Euromist 160	74	72	76
Composition I+ Perfect PZ11/140	78	76	86
Mighty Mist ®+ Euromist 140	85	81	89
Pantène ® + Euromist 160	89	85	92

10

Il en résulte que des flacons pompes conformes à la présente invention fournissent des gouttelettes plus fines que les flacons pompes selon l'art antérieur. Les flacons pompes conformes à l'invention procurent donc une pulvérisation plus homogène du produit sur les cheveux que les flacons pompes de l'art antérieur.

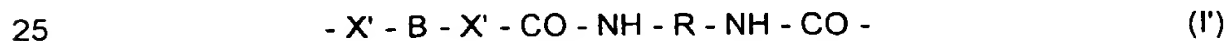
Revendications

1. Dispositif flacon pompe comprenant un réservoir contenant une composition capillaire ainsi que des moyens de distribution de la composition, caractérisé par le fait que:
- 5 (i) la composition comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polycondensat (A) comprenant au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée et au moins un polymère filmogène (B); et
- (ii) les polymères (A) et (B) et le dispositif étant choisis de sorte à obtenir, à la sortie du dispositif, des gouttelettes de composition de diamètre moyen inférieur
- 10 ou égal à 80 μm .
2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le diamètre moyen des gouttelettes est inférieur ou égal à 75 μm .
- 15 3. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la composition contient un solvant organique.
4. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le polycondensat est formé par un arrangement de blocs, cet arrangement étant obtenu notamment à partir de:
- 20 (1) au moins un composé qui contient deux ou plus de deux atomes d'hydrogène actifs par molécule;
- (2) au moins un diol ou un mélange de diols contenant des radicaux acides ou leurs sels;
- 25 (3) au moins un di- ou polyisocyanate.
5. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé par le fait que les composés (1) sont choisis dans le groupe comprenant les diols, les diamines, les polyesterols, les polyétherols ou leur mélange.
- 30 6. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le composé (2) est un acide carboxylique 2,2-hydroxyméthyl.

7. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le composé (3) est choisi dans la groupe comprenant l'hexaméthylène diisocyanate, l'isophorondiisocyanate, le toluylendiisocyanate, le diphenylméthane 4,4'-diisocyanate, le dicyclohexylméthane 4,4'-diisocyanate, le méthylène-di-p-phényl diisocyanate, le méthylène-bis(4-cyclohexylisocyanate), l'isophorone diisocyanate, le toluène diisocyanate, le 1,5-naphtalène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 2,2'-diméthyl-4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 1,3-phénylène diisocyanate, le 1,4-phénylène diisocyanate, des mélanges de 2,4- et de 2,6- toluène diisocyanate, le 2,2'-dichloro-4,4'-diisocyanato diphenylméthane, le 2,4-dibromo-1,5-diisocyanato naphtalène, le 1,4-diisocyanate butane, l'hexane-1,6-diisocyanate et le cyclohexane-1,4-diisocyanate.

8. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le polycondensat est formé à partir d'au moins un composé supplémentaire ayant un squelette siliconé et choisi dans le groupe comprenant les polysiloxanes, les polyalkylsiloxanes ou les polyarylsiloxanes notamment les polyéthylsiloxanes, les polyméthylsiloxanes et les polyphénylsiloxanes, comportant éventuellement des chaînes hydrocarbonées greffées sur les atomes de silicium.

9. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que les séquences de polyuréthane et/ou polyurée du polymère présentent un motif répétitif de base répondant à la formule générale l' ci-après:



dans laquelle :

- X' représente O et/ou NH,
- B est un radical hydrocarboné, ce radical étant substitué ou non, et
- R est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylène de type aromatique, aliphatique en C₁ à C₂₀, cycloaliphatique en C₁ à C₂₀, ces radicaux étant substitués ou non.

10. Dispositif selon la revendication 9, caractérisé par le fait que B est un radical hydrocarboné bivalent en C₁ à C₃₀.

5 11. Dispositif selon la revendication 9 ou 10, caractérisé par le fait que le radical R est choisi dans le groupe comprenant les radicaux hexaméthylène, 4,4'-biphénylèneméthane, 2,4- et/ou 2,6-tolylène, 1,5-naphtylène, p-phénylène, méthylène-4,4bis - cyclohexyle et le radical divalent dérivé de l'isophorone.

10 12. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le polycondensat présente un motif répétitif de base répondant à la formule (II'):



15

dans laquelle :

- P est un segment polysiloxanique,
- X' représente O et/ou NH, et
- 20 - R est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylène de type aromatique, aliphatique en C₁ à C₂₀, cycloaliphatique en C₁ à C₂₀, ces radicaux étant substitués ou non.

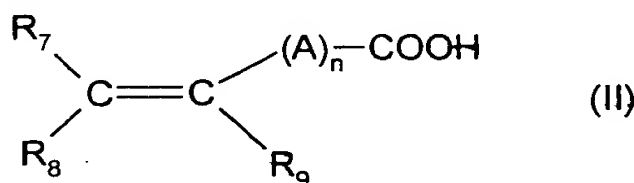
13. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé
25 par le fait que la composition comprend, en proportion relative en poids, entre 0,1 et 30 % du polycondensat (A), de préférence entre 0,5 et 20 %, et plus avantageusement encore entre 1 et 10 %.

14. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé
30 par le fait que la composition comprend, en proportion relative en poids, entre 0,1 et 30 % du polymère filmogène (B), de préférence entre 0,5 et 20 %, et plus avantageusement encore entre 1 et 10 %.

15. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la composition comprend un solvant organique additionnel présent à une concentration relative en poids comprise entre 0,5 et 80 %.

5

16. Dispositif selon l'une quelconque des revendication précédentes, caractérisé par le fait que le polymère filmogène (B) est un polymère anionique choisi parmi :
- les polymères comportant des motifs carboxyliques dérivant de monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés de formule :



10

dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un
15 hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R₇ désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R₈ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R₉ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH₂-COOH, phényle ou benzyle ;

20 - les polymères comprenant des motifs dérivant d'acide sulfonique tels que des motifs vinylsulfonique, styrènesulfonique, acrylamido alkylsulfonique.

17. Dispositif selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le polymère filmogène anionique est choisi parmi :

- 25 - les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide ;
- les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle ;
- les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique
30 avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques,

des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié ;

- les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle ;

- le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle;

5 - le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique ;

- le terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique/polyéthylèneglycol.

10 18. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le polymère filmogène (B) est un polymère amphotère choisi parmi les polymères comportant des motifs dérivant:

a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,

b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

15 c) au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

20 19. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que le polymère filmogène (B) est un polymère non ionique choisi parmi:

- les polyalkyloxazolines;

- les homopolymères d'acétate de vinyle;

- les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique;

25 - les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène;

- les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléique;

- les copolymères de polyéthylène et d'anhydride maléique;

- les homopolymères d'acrylates d'alkyle et les homopolymères de méthacrylates d'alkyle;

30 - les copolymères d'esters acryliques tels que par exemple les copolymères d'acrylates d'alkyle et de méthacrylates d'alkyle ;

- les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique choisi par exemple parmi le butadiène et les (méth)acrylates d'alkyle; et
- les copolymères d'acrylate d'alkyle et d'uréthane.

5 20. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que le polymère filmogène (B) est un polymère cationique choisi parmi :

- le copolymère d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle,
- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium,
- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium,
- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non,
- 15 - les terpolymère méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone,
- et le copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisé.

20 21. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que le polymère filmogène (B) est un polymère siliconé greffe comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non siliconée.

25 22. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que le polymère filmogène (B) est un polyuréthane fonctionnalisé ou non, siliconé ou non différent de (A).

30 23. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il délivre une quantité de composition comprise entre 120 et 170 μ l lorsque l'utilisateur applique 1 pression sur le bouton poussoir, et de préférence une quantité de composition comprise entre 140 et 160 μ l.

24. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la composition contient en outre des additifs cosmétiques conventionnels choisis dans le groupe comprenant les corps gras, les agents épaississants, les adoucissants, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les agents antiperspirants, les agents alcalinisants, les colorants, les pigments, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les silicones volatiles ou non, notamment les silicones anioniques, les polyols, les protéines et les vitamines.
- 10 25. Procédé capillaire pour la mise en forme ou le maintien de la coiffure, caractérisé par le fait qu'il comprend la mise en œuvre d'un dispositif conforme à l'une quelconque des revendications précédentes.
- 15 26. Utilisation d'un dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 24 pour la fabrication d'un produit de coiffage.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé pour la mise en forme ou le maintien de la coiffure comprenant la mise en oeuvre de ce dispositif flacon pompe.

5

Encore un autre objet de l'invention concerne l'utilisation de ce dispositif pour la fabrication d'un produit de coiffage.

De préférence, le diamètre des gouttelettes à la sortie du dispositif est inférieur ou égal à 75 μm .

10

Les polycondensats comprenant au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée particulièrement visés par la présente invention sont ceux décrits dans les brevets EP 0 751 162, EP 0 637 600, FR 2 743 297 et EP 0 648 485 dont la Demanderesse est Titulaire, ainsi que les brevets EP 0 656 021 ou WO 94/03510 de la Société BASF et EP 0 619 111 de la Société National Starch.

15

Les polycondensats utilisés conformément à l'invention peuvent être solubles dans le milieu cosmétiquement acceptable, notamment après neutralisation par une base organique ou minérale, ou encore former une dispersion dans ce milieu. La dispersion peut comprendre alors au moins 0,05 % de tensioactif permettant la mise en dispersion et le maintien en dispersion du polycondensat.

20

Selon l'invention, on peut utiliser tout type de tensioactif dans ladite dispersion, mais de préférence un tensioactif non ionique. La taille moyenne des particules du polycondensat dans la dispersion est de préférence comprise entre 0,1 et 1 micron.

25

A titre d'exemple, le polycondensat peut être formé par un arrangement de blocs, cet arrangement étant obtenu notamment à partir de:

(1) au moins un composé qui contient deux ou plus de deux atomes d'hydrogène actifs par molécule;

(2) au moins un diol ou un mélange de diols contenant des radicaux acides ou leurs sels;

30

(3) au moins un di- ou polyisocyanate.

des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié ;

- les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle ;

- le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle;

5 - le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique ;

- le terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique/polyéthylèneglycol greffé par du polyéthylèneglycol.

10 18. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le polymère filmogène (B) est un polymère amphotère choisi parmi les polymères comportant des motifs dérivant:

a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,

b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

15 c) au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylamino-éthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

20 19. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que le polymère filmogène (B) est un polymère non ionique choisi parmi:

- les polyalkyloxazolines;

- les homopolymères d'acétate de vinyle;

- les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique;

25 - les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène;

- les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléique;

- les copolymères de polyéthylène et d'anhydride maléique;

- les homopolymères d'acrylates d'alkyle et les homopolymères de méthacrylates d'alkyle;

30 - les copolymères d'esters acryliques tels que par exemple les copolymères d'acrylates d'alkyle et de méthacrylates d'alkyle ;